

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2.122.465

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

21 N° d'enregistrement national : 72.01424

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

13
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

22 Date de dépôt 17 janvier 1972, à 15 h 3 mn.
41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 35 du 1-9-1972.

51 Classification internationale (Int. Cl.) C 09 j 5/00/B 32 b 7/00, 15/00; C 07 d 55/00.

71 Déposant : Sociétés dites : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED et IMPERIAL
METAL INDUSTRIES (KYNOCHE) LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

54 Procédé pour coller des métaux à des composés organiques.

72 Invention de :

33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 18 janvier 1971,
n. 2.279/1971 au nom de Imperial Chemical Industries Limited.*

La présente invention concerne un procédé pour coller du cuivre, de l'argent ou du cadmium, et des alliages à base d'un ou plusieurs de ces métaux, à des composés ou compositions organiques, en particulier des polymères.

- 5 Il est souhaitable à de nombreuses fins, par exemple lors de la fabrication de fils isolés, de revêtir la surface d'articles, par exemple en cuivre, à l'aide de composés organiques, en particulier à l'aide de matières polymères. Il est habituellement important que de tels revêtements adhèrent fortement au
- 10 métal. La présente invention concerne un procédé pour coller des articles en cuivre, en argent ou en cadmium à des composés organiques afin d'obtenir des revêtements qui adhèrent à la surface du métal plus fortement que les revêtements préparés à l'aide de procédés classiques ; l'invention concerne également
- 15 l'application de ce procédé à l'obtention d'articles dans lesquels deux surfaces métalliques sont collées ensemble par l'intermédiaire de tels composés.

- Selon l'invention, la Demanderesse propose un procédé pour coller du cuivre, de l'argent ou du cadmium, ou des alliages à
- 20 base d'un ou plusieurs de ces métaux, à des compositions organiques. Selon ce procédé, on traite la surface du cuivre, de l'argent ou du cadmium ou d'un de leurs alliages avec un composé générateur de complexes et qui contient un groupe capable de réagir avec le composé organique, ou ayant de l'affinité pour
- 25 le composé organique, d'une part, et un groupe ligand qui peut former avec le cuivre, l'argent ou le cadmium, avec la perte d'un proton, un complexe polymère neutre, et l'on met successivement ou simultanément la surface du métal ainsi traité ou de l'alliage ainsi traité en contact avec le composé ou la com-
- 30 position organique.

- Le métal ou l'alliage peut être sous forme d'une bande, d'une feuille, d'un fil, d'une poudre ou sous forme massive. Les alliages à base de cuivre comprennent les alliages contenant au moins 50 % de cuivre associé à du zinc, de l'étain et/
- 35 ou du nickel.

Comme exemples de composés organiques que l'on peut coller au métal ou à l'alliage, on mentionne en particulier des polymères, par exemple des polyoléfines comme du polyéthylène, du

polypropylène et du poly-4-méthylpentèn -1, du polystyrène, des polymères d'addition comme du chlorure de polyvinyle, du poly(méthacrylate de méthyle), du polytétrafluoréthylène, des polymères de condensation comme des polyamides, des polyesters, 5 des polyuréthannes, des résines époxydes, des résines urée-formaldéhyde, des résines mélamine-formaldéhyde et des résines phénol-formaldéhyde, et des silicones et des caoutchoucs naturels et des caoutchoucs synthétiques.

Le polymère peut être préformé ou bien on peut le préparer, 10 par exemple par polymérisation ou polycondensation à partir de composants générateurs d'un polymère, au contact du métal.

Parmi les composés organiques que l'on peut coller à la surface traitée du métal ou de l'alliage, il y a, en plus des 15 polymères, des acides organiques à longue chaîne comme, par exemple, l'acide stéarique.

Comme exemples de groupes capables de réagir avec le composé ou la composition organique, on peut mentionner des groupes ou radicaux amino, polyalkylèneimino, acylamido, hydroxyle, méthacryloyloxy, acryloylamido, carboxyle, carboxamido, uréido, 20 thiol, 1,2-époxyde, halogéno et en particulier chloro, des groupes esters d'acides carboxyliques qui peuvent eux-mêmes réagir avec des groupes présents dans le polymère ou dans ses composants polymérisables ou qui peuvent être fixés sur des 25 groupes présents dans le polymère par un agent polyfonctionnel approprié, comme le formaldéhyde ou des polyisocyanates.

Comme exemples de groupes ayant de l'affinité pour le polymère, on mentionne n'importe lequel des groupes réactifs ci-dessus, ainsi que des groupes qui peuvent avoir une affinité 30 pour le polymère ou un composé ou une composition organique, par exemple par "enchevêtrement" dans les chaînes du polymère, dans le cas de groupes aliphatiques à très longue chaîne.

Ces groupes peuvent être fixés au ligand directement ou par l'intermédiaire d'un groupe ou radical de liaison, par 35 exemple un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe alkylène, phénylène, benzénique, amino, carbonyle, sulfonyle, arylazo, carboxamido, aminocarbonyle, s-triazinylamino, sulfonamido, ou aminosulfonyle ou par une combinaison de deux quelconques ou de

plusieurs de ces radicaux; dans ces groupes, n'importe quel atome d'hydrogène peut éventuellement être remplacé par un radical alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aryle ou par un de ses dérivés de substitution.

- 5 La réactivité de ces groupes réactifs va dépendre non seulement de la nature du groupe, mais aussi de son mode de rattachement au ligand. Par exemple, un groupe amino fixé directement sur un groupe exerçant une action de désactivation, comme un noyau aromatique, comme par exemple dans le cas du
- 10 5-aminobenzotriazole, ou qui présente un empêchement stérique, va avoir une réactivité réduite et peut ne pas assurer une adhérence satisfaisante à certains polymères.

Comme exemples de groupes de ligands, on peut mentionner ceux existant dans le 1,2,3-triazole, le benzotriazole, le

15 naphtotriazole, le benzimidazole, le naphthimidazole, l'indazole, le 2-mercaptothiazole, le 2-mercaptopbenzothiazole, le 2-mercaptopbenzoxazole, le 2-mercaptopbenzimidazole, les dialkyl-dithiocarbamates, les alkyl-xanthates et la 1,4-dimercaptophtalazine.

- 20 On peut mettre commodément en oeuvre le procédé de l'invention en immergeant la surface de métal dans une solution du composé générateur d'un complexe dans un solvant approprié, par exemple l'eau, un alcool, le dioxanne, le diméthylformamide, le "cellosolve", ou un de leurs mélanges, en éliminant le solvant
- 25 par évaporation et en mettant ensuite la surface en contact avec le polymère ou les constituants polymérisables qui, de façon souhaitable, sont à l'état liquide, par exemple fondus ou ramollis, pour permettre un contact continu et complet du polymère sur la totalité de la surface du métal. On peut uti-
- 30 liser une solution ayant n'importe quelle concentration commode, et contenant par exemple de 0,001 % (ou, dans certains cas, moins de 0,0005 %) à la saturation du composé générateur d'un complexe. Dans le cas des composés générateurs de complexes qui donnent des sels hydrosolubles, par exemple qui
- 35 donnent des sels avec des métaux alcalins comme le sodium, il est souvent commode d'utiliser des solutions de ces sels dans des milieux aqueux.

Si cela est nécessaire, on traite ensuite l'article composite pour modifier l'état du polymère et lui faire quitter l'état liquide ou ramolli. Dans le cas du caoutchouc, on peut effectuer un processus de vulcanisation ou, dans le cas des
5 résines époxydes, on laisse partiellement réagir les constituants et on les chauffe ensuite pour achever la polymérisation.

En variante, lorsque le composé générateur d'un complexe et le polymère ou ses constituants ou le composé organique ne
10 réagissent pas facilement les uns avec les autres de façon à réduire beaucoup les propriétés de formation d'un complexe caractérisant le ligand, il est possible de dissoudre le composé générateur d'un complexe dans le polymère ou dans ses constituants ou dans le composé organique et de mettre ensuite en
15 contact la solution et la surface de métal et, si nécessaire, d'effectuer n'importe quel post-traitement souhaitable de la surface traitée pour obtenir une réaction du polymère, de ses constituants ou du composé organique, avec le groupe réactif.

Après le traitement de la surface du métal par le composé
20 générateur d'un complexe, il n'est pas nécessaire de mettre la surface ainsi traitée immédiatement ou après un court délai en contact avec le polymère, puisque la surface du métal ainsi traitée est stable et résiste en général à la corrosion. Des articles ayant de telles surfaces métalliques traitées, et qui
25 conviennent pour réagir avec un polymère ou ses constituants, constituent une autre caractéristique de l'invention.

Comme exemples de composés générateurs de complexes et convenant pour servir dans le procédé de la présente invention, on peut mentionner :

- 30 le 5-[ω -(p-aminophényl)nonanoylamino]-benzotriazole,
le 5-[ω -(m-aminobenzoyl)octanoylamino]-benzotriazole,
le 5-[ω -(2,4-diaminophényl)caproylamino]-benzotriazole,
le 5-[ω -(p-aminobenzoylamino)caproylamino]-benzotriazole,
le 5-[ϵ -aminocaproylamino]-6-chlorobenzotriazole,
35 le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-6-méthylbenzotriazole,
le 5-(ϵ -hydroxycaproylamino)-6-méthylbenzotriazole,
le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-6-méthoxybenzotriazole ,

- le 5-(ω -carboxyvalérylamino)-6-méthoxybenzotriazole,
le 4-(ϵ -aminocaproylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 4-(ω -aminododécanylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 4-(ϵ -hydroxycaproylamino)-1,2-naphtotriazole,
5 le 4-(ω -carboxyvalérylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 4-(ϵ -méthacryloyloxy-caproylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 6-(ϵ -aminocaproylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 6-aminoacétylamino-1,2-naphtotriazole,
le 6-(β -carboxypropionylamino)-1,2-naphtotriazole,
10 le 6-(ϵ -uréidocaproylamino)-1,2-naphtotriazole,
le 5-(ϵ -aminocaproylamino)benzimidazole,
le 5-(ω -aminododécanylamino)-benzimidazole,
le 5-(ϵ -hydroxycaproylamino)-benzimidazole,
le 5-(ϵ -carboxyvalérylamino)-benzimidazole,
15 le 5-[di-(β -hydroxyéthyl)aminocarbonyl]-benzimidazole,
le 5-(β -mercaptoéthylaminocarbonyl)-benzimidazole,
le 5-[ω -(p-aminophényl)dodécanylamino]-benzimidazole,
le 5-[ϵ -(p-aminobenzoylamino)-caproylamino]-benzimidazole,
le 5-(ϵ -méthacryloyloxy-caproylamino)-benzimidazole,
20 le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-6-métylbenzimidazole,
le 5-(ϵ -méthacryloyloxy-caproylamino)-6-méthylbenzimidazole,
le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-6-chlorobenzimidazole,
le 5-[ϵ -(m-aminobenzoylamino)-caproylamino]-6-méthoxybenzimidazole,
25 le 5-(ω -carboxyvalérylamino)-6-méthoxybenzimidazole,
le 4-(ϵ -aminocaproylamino)-1,2-naphtimidazole,
le 4-(ϵ -hydroxycaproylamino)-1,2-naphtimidazole,
le 6-(ω -aminododécanylamino)-1,2-naphtimidazole,
le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-indazole,
30 le 5-(ω -carboxyvalérylamino)-indazole,
le 5-(ϵ -hydroxycaproylamino)-indazole,
le 5-(ϵ -méthacryloyloxy-caproylamino)-indazole,
le 6-(ϵ -aminocaproylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 6-(ϵ -hydroxycaproylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
35 le 6-(ω -aminododécanylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 6-(ω -carboxyvalérylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 6-(ϵ -acétylaminocaproylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 6-[ϵ -(p-aminobenzoylamino)caproylamino]-2-mercaptobenzothiazol ,

- le 6-(ϵ -méthacryloyloxypropylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 5-chloro-6-(ϵ -aminocaproylamino)-2-mercaptobenzothiazole,
le 6-(ϵ -aminocaproylamino)-2-mercaptobenzoxazole,
le 6-(ϵ -aminododécanylamino)-2-mercaptobenzoxazole,
5 le 6-(ϵ -hydroxycaproylamino)-2-mercaptobenzoxazole,
le 6-(ω -carboxyvalérylamino)-2-mercaptobenzoxazole,
le 6-[ω -(p-aminobenzoyl)-nonanylamino]-2-mercaptobenzoxazole,
le 6-(ϵ -méthacryloyloxypropylamino)-2-mercaptobenzoxazole,
le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-2-mercaptobenzimidazole,
10 le 5-(ϵ -hydroxycaproylamino)-2-mercaptobenzimidazole,
le 5-(ϵ -acétylaminocaproylamino)-2-mercaptobenzimidazole,
le 5-(ϵ -méthacryloyloxypropylamino)-2-mercaptobenzimidazole,
le 5-[ϵ -(p-aminobenzoylamino)-caproylamino]-2-mercaptobenzimi-
dazole,
15 le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-1-méthyl-2-mercaptobenzimidazole,
le 5-[4-di(β , γ -époxypropyl)aminophénylazo]benzotriazole,
le 5-[4-(N-éthyl-N- β , γ -époxypropylamino)phénylazo]benzotriazole,
le 5-[4-(β -aminoéthylamino)phénylazo]benzotriazole,
le 5-[2,4-bis[di(β -hydroxyéthyl)amino]-s-triazin-6-ylamino]benzo-
20 triazole,
le 5-[2,4-dichloro-s-triazin-6-ylamino]benzotriazole,
le N,N-di-(β -aminoéthyl)-dithiocarbamate de potassium,
le N-méthyl-N-(p-amino-benzyl)-dithiocarbamate de potassium,
le p-aminobenzyl-xanthate de potassium,
25 la 6-(ϵ -aminocaproylamino)-1,4-dimercaptophthalazine,
la 6-(ϵ -hydroxycaproylamino)-1,4-dimercaptophthalazine,
la 6-(ω -carboxyvalérylamino)-1,4-dimercaptophthalazine,
la 6-(ω -méthacryloyloxypropylamino)-1,4-dimercaptophthalazine,
le 2-mercapto-4-(β -hydroxyéthylaminocarbonyl)-5-méthylthiazole,
30 le 2-mercapto-4-(β , β' -diaminodiéthylaminocarbonyl)-5-méthyl-
thiazole,
le 2-mercapto-4-(β -mercapto-éthylaminocarbonyl-5-méthylthia-
zole.

On peut en général effectuer la préparation des composés
35 ci-dessus, et dont un certain nombre sont des composés nouveaux,
en appliquant des réactions générales connues à des intermédiaire-
res connus. Dans certains cas, ce mode opératoire va fournir
directement le composé voulu générateur d'un complexe mais,

dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser un ou des intermédiaires contenant un ou des groupes qui sont stables et inertes dans les conditions de la réaction mais que l'on peut transformer ensuite, par des procédés généraux connus, en le groupe réactif voulu et/ou en le groupe de ligand voulu. Un tel mode opératoire est illustré dans les exemples 1 et 2 où l'on fait réagir le chlorure d'un aminoacide, dans lequel le groupe amino a été protégé par un groupe ortho-phthaloyle, avec un composé contenant un groupe triazole ligand et un groupe amino libre, et l'on enlève ensuite le groupe phthaloyle par réaction avec l'hydrazine.

Lorsque la matière polymère est un polyamide, le groupe réactif préféré est un groupe contenant un ou plusieurs atomes d'halogène réactif, en particulier du chlore, fixé(s) par exemple à un groupe alkyle ou à un groupe alkyle substitué ou à un groupe hétérocyclique.

Comme exemples de tels groupes, on peut mentionner les groupes γ -chloro- β -hydroxypropyle et 2-chloro-1,3,5-triazinyle. Ils peuvent être reliés au benzotriazole par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre directement ou par l'intermédiaire d'un ou plusieurs groupements supplémentaires de liaison comme des groupements alkylène, phénylène, amide, ou azoïque. Des benzotriazoles ayant des atomes d'halogène réactif fixés de cette façon constituent des produits nouveaux et forment l'un des aspects de la présente invention.

On peut préparer des composés de ce type par la réaction réglée du chlorure de cyanuryle avec le 5-aminobenzotriazole ou le 5- ϵ -amino-caproyl-aminobenzotriazole pour obtenir le 5-(2,4-dichloro-s-triazin-6-yl)amino-benzotriazole ou le 5-(ϵ -2,4-dichloro-s-triazin-6-ylaminocaproyl-amino)-benzotriazole. On peut préparer d'autres types de ces composés, par exemple en copulant du chlorure de benzotriazole-5-diazonium sur des amines aromatiques comme l'aniline qui sont substituées sur l'atome d'azote par des groupes comme un groupe γ -chloro- β -hydroxypropyle. Comme exemple des composés que l'on peut préparer par ce procédé, on peut mentionner le 5[4-di(γ -chloro- β -hydroxypropyl)aminophénylazo]-benzotriazole.

Lorsque la matière polymère est une résine époxyde, les groupes réactifs préférés sont les groupes amino primaires et secondaires reliés au benzotriazole ou à un autre ligand par l'intermédiaire d'un groupe alkylène ou phénylène et par l'intermédiaire d'un ou plusieurs groupes supplémentaires de liaison comme des groupes amino, carboxamido, aminocarbonyle, ou azoïque. Des benzotriazoles contenant des groupes amino primaires ou secondaires ainsi fixés sont des produits nouveaux et constituent l'un des aspects de la présente invention.

On peut préparer ces composés par des procédés classiques. Par exemple, on fait réagir le 5-aminobenzotriazole avec un chlorure d'acyle comportant un groupe amino protégé, par exemple un groupe phtalimido, et l'on enlève ensuite le groupe protecteur. En variante, on peut faire réagir l'acide benzotriazole-5-carboxylique avec du chlorure de thionyle pour obtenir le chlorure d'acide qui forme immédiatement un amide polymère. Par chauffage avec une amine comme l'éthylène-diamine, cet amide polymère se comporte comme un pseudo-chlorure d'acide, il se décompose et se recombine avec l'amine pour former du 5- β -aminoéthylaminocarbonyl-benzotriazole. On prépare des composés préférés en faisant réagir ce pseudo-chlorure d'acide avec une polyamine comme la diéthylène-triamine ou une polyéthylène-imine. On peut préparer d'autres composés en copulant le chlorure de benzotriazole-5-diazonium sur des amines aromatiques comme l'aniline, la méta-phénylène-diamine, la N- β -aminoéthyl-aniline ou la N,N-di(β -aminoéthyl)aniline, ou bien l'on peut appliquer d'autres procédés servant de façon classique à la préparation de composés azoïques.

Lorsque la matière polymère est du poly(méthacrylate de méthyle), le groupe réactif préféré est un groupe insaturé polymérisable comme un groupe acryloyle ou méthacryloyle, fixé sur le ligand par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote et éventuellement par l'intermédiaire d'autres groupes de liaison sur le benzotriazole. Des benzotriazoles ayant de tels groupes insaturés polymérisables ainsi fixés constituent des compositions nouvelles et font partie d'un aspect de la présente invention.

On prépare facilement de tels composés par la réaction d'un chlorure d'acide, contenant un groupe insaturé polymérisable, comme du chlorure d'acryloyle, avec des composés du benzotriazole contenant un groupe amino, comme le 5-amino-
5 benzotriazole ou le 5- ϵ -aminocaproylamino-benzotriazole. Il est avantageux, bien que ce ne soit pas essentiel, qu'il y ait plus d'un groupe insaturé polymérisable fixé sur le benzotriazole. On peut préparer un tel composé en faisant réagir le chlorure d'acryloyle avec la N,N-di(β -aminoéthyl)aniline pour
10 obtenir la N,N-di(β -acryloylaminoéthyl)aniline que l'on copule ensuite avec le chlorure de benzotriazole-5-diazonium pour obtenir le 5-[4-di-(β -acryloyl-aminoéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole.

Dans les exemples A-D ci-après, on va maintenant présenter quelques-unes des formes pratiques de mise en oeuvre ou
15 d'application de la présente invention.

Exemple A.

On peut utiliser la présente invention pour coller une feuille de cuivre sur des feuilles d'un matériau diélectrique
20 pour fabriquer des cartons de circuits imprimés. Ainsi, on peut préparer de larges feuilles de cuivre, ayant une épaisseur d'environ 25 microns à 75 microns, par dépôt électrolytique et enlèvement subséquent d'un tambour conducteur de l'électricité, ou par laminage répété du cuivre. On traite ensuite ce
25 cuivre par une solution contenant par exemple du 5-(ϵ -aminocaproylamino)benzotriazole dissous dans de l'éthanol et de l'eau, on sèche et revêt ensuite d'une couche de résine époxyde que l'on fait ensuite durcir. Le composé de benzotriazole colle bien à la surface du cuivre et il est également capable de col-
30 ler à la résine époxyde de façon à fournir, entre le cuivre et la résine, une couche présentant une résistance adéquate au pelage.

Dans un variante de cet exemple, on peut tout d'abord préparer une feuille partiellement durcie de résine époxyde
35 que l'on traite, au moins dans les zones ou les surfaces sur lesquelles on doit déposer du cuivre, par une solution de 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotriazole dans de l'éthanol et de l'eau, puis l'on effectue un dépôt initial, sans électrolyse,

de cuivre et l'on effectue ensuite un dépôt électrolyte de l'épaisseur nécessaire de cuivre. Après un masquage approprié, on peut enlever du cuivre des zones de la résine époxyde où ce cuivre n'est pas nécessaire, et l'on peut faire entièrement durcir la résine.

Exemple B.

L'invention trouve également une application dans la production d'échangeurs de chaleur, à la place de la pratique courante de braser ensemble des éléments en cuivre des échangeurs de chaleur, ce qui permet, grâce à la présente invention, de fixer ou coller ces éléments. Ainsi, on traite les zones de chaque élément en cuivre à coller par un benzotriazole approprié ou un autre composé générateur de complexe choisi parmi ceux indiqués ci-dessus, et l'on revêt ensuite les surfaces ainsi traitées par un polymère approprié et qui est à l'état non durci. On choisit le polymère en se fondant sur la résistance à la température à laquelle l'échangeur de chaleur va être soumis en service, et en se fondant sur la résistance à l'environnement physique et chimique auquel le polymère va être soumis. On assemble les éléments de l'échangeur de chaleur en pressant les uns contre les autres les zones ou surfaces de polymère non durci et l'on fait ensuite durcir le polymère pour coller et fixer les éléments de l'échangeur de chaleur.

Exemple C.

Dans ce mode de réalisation, on utilise la présente invention pour coller une feuille de cuivre sur certains panneaux en bois comme ceux connus sous le nom de "panneaux d'aggloméré" pour préparer une structure de toit composite. On prépare la structure en bois du toit in situ ou par préfabrication en des panneaux séparés et l'on traite tout d'abord par un adhésif convenable, qui va former une liaison étroite avec la surface en bois, chaque surface devant recevoir une feuille de cuivre. On presse ensuite sur la surface de l'adhésif une feuille de cuivre dont la surface de contact a été prétraitée à l'aide d'un benzotriazole convenable ou d'un autre composé indiqué ci-dessus. On obtient une bonne liaison de collag^{net} entr le benzotriazole et l'adhésif par un durcissement positif de l'adhésif ou par un collage sous pression. Ce mod de réalisation

illustre un avantage particulier que l'on obtient grâce à l'utilisation des benzotriazoles. On sait que le cuivre exerce un effet grandement nuisible sur la quasi-totalité des composés organiques, et en particulier sur des polymères et des adhésifs, car il provoque une décomposition de la structure organique. En revêtant la surface du cuivre à l'aide du composé de benzotriazole, non seulement on produit une bonne liaison de collage avec cette surface mais l'on peut également réduire à son minimum le contact entre les ions de cuivre libres et le composé organique et l'on réduit ainsi grandement la décomposition ou la rupture du composé organique. Cela est particulièrement intéressant pour ce mode de réalisation, car la solidité de la liaison que l'on obtient entre les feuilles de cuivre et l'adhésif ne se détériore pas rapidement.

15 Exemple D.

Dans ce mode de réalisation de l'invention, on applique un revêtement d'un polymère sur des articles en cuivre, en cadmium ou en argent, en effectuant tout d'abord un traitement par un benzotriazole approprié ou par un autre composé étudié ci-dessus, puis l'on applique le polymère à l'état ramolli sur la surface ainsi traitée, et l'on fait ensuite durcir le polymère. Ce mode de réalisation présente une application particulière à la préparation de surfaces décoratives grâce à l'utilisation d'un polymère transparent, comme une résine acrylique, que l'on peut appliquer à une surface brillante de cuivre ou d'argent et qui, en plus de l'effet anti-corrosif du composé de benzotriazole lui-même, va maintenir cette surface brillante pendant une période importante de temps. Des articles fabriqués selon le mode de réalisation ou cet aspect de l'invention vont trouver une application dans le domaine des cosmétiques, la présentation des articles de joaillerie, l'architecture et l'agencement des magasins. On peut étendre cet aspect de l'invention, en particulier dans le cas du cadmium, à la préparation d'un acier revêtu d'un polymère, du fait que du cuivre ou du cadmium peut être présent sous forme d'un mince revêtement sur une surface d'acier, que l'on obtient par exemple par plaquage électrolytique ou par une évaporation très rapide, et ce cuivre ou ce cadmium peut ensuite faire coller le

72 01424

polymère à l'acier par l'intermédiaire d'un composé de benzotriazole approprié.

L'invention est en outre illustrée, mais non limitée, par les exemples suivants dans lesquels toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Exemple 1.

On nettoie des bandes de cuivre, de 2,54 mm de largeur, de 10 cm de longueur et de 1,6 mm environ d'épaisseur, en les frottant avec du papier de verre fin au carborundum et on les dégraisse par immersion dans du diméthylformamide chaud. On immerge une paire de bandes durant 5 minutes dans une solution de 10 ml d'acide nitrique et de 5 g de chlorure ferrique dans 85 ml d'eau, puis on lave ces bandes deux fois à l'eau distillée et on les sèche à l'air. On immerge une autre paire de bandes durant 5 minutes dans une solution de 2 g de 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotriazole dans un mélange de 75 ml d'éthanol et de 50 g d'eau et on les lave ensuite à l'éthanol puis on les sèche à l'air.

On prépare une composition adhésive en mélangeant 15 parties d'un dérivé époxydé partiellement polymérisé du bisphénol A, vendu sous la marque commerciale "Epikote 828" avec 12,5 parties de méta-phénylène-diamine ; on chauffe le mélange jusqu'à 65°C, jusqu'à obtention d'une solution; on mélange avec 85 parties supplémentaires de "Epikote 828" et l'on refroidit jusqu'à la température ambiante. On applique quelques gouttes de la composition adhésive à l'extrémité de chacune des bandes de cuivre et l'on fixe ensemble les paires de bandes, l'adhésif formant une zone de liaison entre des surfaces d'environ 6,45 cm² de chacune des deux bandes de chaque paire. On chauffe ensuite les bandes à 100°C dans une étuve à air durant 4 heures. On détermine ensuite la résistance au cisaillement en traction des joints en écartant les bandes sur une machine "Instron" de laboratoire. Les bandes traitées par une solution de chlorure ferrique et d'acide nitrique, ce qui constitue un procédé industriel pour coller du cuivre à un polymère, présentent une solidité de liaison de collage d'environ 37,39 kg/cm². Les bandes immergées dans une solution de 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotriazole assurent une solidité de liaison d'environ

69,65 kg/cm².

On prépare comme suit le 5-(ε-aminocaproylamino)-benzotriazole utilisé ci-dessus :

On ajoute une solution de 87,5 parties de chlorure d'ε-phtalimidocaproyle dans 150 parties d'acétone à une solution, soumise à agitation, de 42 parties de 5-aminobenzotriazole dans 100 parties de pyridine pendant 30 minutes cependant que l'on maintient à 40°C la température du mélange. Lorsque l'addition est achevée, on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition durant 15 minutes, on le refroidit et le noie dans 600 parties d'eau. On enlève par filtration la 5-(ε-phtalimidocaproylamino)-benzotriazine qui se sépare de la solution, on lave cette triazine à l'eau et la sèche.

On ajoute pendant 30 minutes 31 parties d'une solution aqueuse à 60 % d'hydrate d'hydrazine à une suspension, soumise à agitation, de 22,5 parties de 5-(ε-phtalimidocaproylamino)-benzotriazole dans 250 parties d'éthanol à l'ébullition. Après 2 heures supplémentaires à 75°-80°C, on refroidit le mélange jusqu'à 40°C, on l'acidifie par de l'acide chlorhydrique et le filtre pour enlever l'hydrazide phtalique. On ajuste à 7,0 le pH des filtrats à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium et l'on en réduit ensuite le volume à 40°C sous vide jusqu'à ce que la cristallisation du produit soit effectivement complète. On sépare ensuite par filtration le 5-(ε-aminocaproylamino)-benzotriazole, on le lave avec un peu d'eau et le sèche.

Analyse :

Trouvé : Carbone, 58,1 ; Hydrogène, 6,9 ; Azote, 27,9 % .

La formule C₁₂H₁₇ON₅ demande : Carbone, 58,3 ; Hydrogène, 6,9 ; Azote, 28,3 %.

On prépare le 5-(aminoacétylamino)benzotriazole par un procédé similaire en utilisant du chlorure de phtalimido-acétyle à la place du chlorure d'ε-phtalimidocaproyle.

Analyse :

Trouvé : Carbone, 50,3 ; Hydrogène, 5,1 ; Azote, 36,6 %.

La formule C₈H₉ON₅ demande : Carbone, 50,25 ; Hydrogène, 4,75 ; Azote, 36,65 %.

Exemple 2.

On nettoie par sablage des bandes de cuivre de 2,54 cm de

largeur, de 10 cm de longueur et de 1,6 mm environ d'épaisseur, et on les dégraisse par du trichloréthylène. On immerge durant 5 minutes une paire de ces bandes dans une solution de 1 g de 5-(aminoacétylamino)benzotriazole dans un mélange de 200 ml d'éthanol et de 50 g d'eau, puis on les lave à l'éthanol et les sèche à l'air. On colle deux bandes ensemble par le procédé décrit dans l'exemple 1. La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce procédé est d'environ 105 kg/cm^2 , alors que des bandes qui n'ont pas été immergées dans une solution de 5-(aminoacétylamino)benzotriazole présentent une solidité de liaison de collage d'environ $82,25 \text{ kg/cm}^2$.

Exemple 3.

On prépare comme dans l'exemple 2, des bandes de cuivre, on les immerge durant 15 minutes dans une solution de 1 g de 5-[4-di(β,γ -époxypropylaminophénylazo)]-benzotriazole dans 100 ml d'acétone à la température ambiante, puis on les lave à l'acétone et les sèche à l'air. On colle deux bandes ensemble par le procédé décrit dans l'exemple 1. La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce procédé est d'environ 105 kg/cm^2 , alors que les bandes qui n'ont pas été immergées dans la solution présentent une solidité de liaison de collage d'environ $82,25 \text{ kg/cm}^2$.

Exemple 4.

On nettoie par sablage et l'on dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre de 2,54 cm de largeur, de 10 cm de longueur et de 1,6 mm environ d'épaisseur.

On prépare une composition adhésive en mélangeant 15 parties d'un dérivé époxydé partiellement polymérisé du bisphénol A, vendu sous la marque commerciale "Epikote 828" avec 1,4 partie de méta-phénylène-diamine et 2,1 parties de 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotriazole ; on chauffe le mélange jusqu'à 60°C et on le refroidit jusqu'à la température ambiante. On applique quelques gouttes de la composition adhésive à l'extrémité de chacune des bandes de cuivre et l'on fixe les paires ensemble, l'adhésif formant une liaison de collage entre une surface d'environ $6,45 \text{ cm}^2$ des deux bandes de chaque paire. On chauffe ensuite les bandes à 100°C dans une étuve à air durant 4 heures. On mesure la résistance des joints à un

cisaillement en traction en écartant les bandes sur une machine "Instron" de laboratoire. Cette résistance au cisaillement est d'environ 133 kg/cm^2 dans ce cas, alors que la résistance de joint comparable entre des bandes collées à l'aide
5 d'une composition adhésive ne contenant pas le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotriazole est d'environ 84 kg/cm^2 .

Exemple 5.

On découpe une feuille mince de cuivre, de $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$
10 $\times 0,1 \text{ mm}$ d'épaisseur, par immersion dans une solution aqueuse à 30 % de persulfate d'ammonium à la température ambiante durant 2 minutes ; on lave la feuille à l'eau, on la sèche et la dégraisse par du trichloréthylène. On immerge ensuite la feuille durant 10 minutes dans une solution de 1g de 5-(ϵ -amino-
15 caproylamino)-benzotriazole dans un mélange de 2 ml d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium et de 100 ml d'eau à 60°C , puis on lave la feuille tout d'abord à l'eau et ensuite à l'acétone et on la sèche à l'air.

On produit ensuite un stratifié comportant un circuit
20 imprimé en chauffant la feuille de cuivre au contact de dix couches de tissu de verre, imprégné d'une résine époxyde, à 170°C durant 30 minutes sous une pression de 70 bars. La résistance au pelage de la liaison de collage entre la feuille mince de cuivre et le substrat, que l'on mesure sur une ma-
25 chine "Instron" de laboratoire, est d'environ 2,1 kg pour une largeur de 25,4 mm, alors que la résistance d'un produit témoin, préparé par pressage d'une feuille mince de cuivre non traité, est de 1,18 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Lorsqu'on remplace le 5-(ϵ -aminocaproylamino)-benzotria-
30 zole utilisé dans l'exemple ci-dessus par 1 g du composé cité dans la colonne I du tableau I suivant, on obtient un stratifié ayant la résistance au pelage indiquée à la colonne II de ce tableau.

TABLEAU I

I	II
5-[4-(N-éthyl-N-β,γ-époxypropylamino)-phénylazo]-benzotriazole	1,59 kg/25,4 mm de largeur
5-[β-(β-aminoéthylamino)-éthyl-aminocarbonyl]-benzotriazole	1,73 kg/25,4 mm de largeur
5-[4-(β-aminoéthylamino)-phénylazo]-benzotriazole	1,63 kg/25,4 mm de largeur

Exemple 6.

10 On nettoie une feuille mince de cuivre, de 15 cm x 15 cm x 0,1 mm d'épaisseur, en la frottant avec du "Scotchbrite" et on la dégraisse par du trichloréthylène. On immerge ensuite durant 10 minutes cette feuille dans une solution de 0,5 g de

15 5-[2,4-bis-[di-(β-hydroxyéthyl)amino]-s-triazin-6-ylamino]-benzotriazole dans un mélange de 5 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 95 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave cette feuille tout d'abord à l'eau, puis à l'acétone et on la sèche à l'air.

On produit ensuite un stratifié comportant un circuit

20 imprimé en chauffant la feuille mince de cuivre au contact de dix couches de tissu de verre, imprégné d'une résine époxyde, à 170°C durant 30 minutes sous une pression de 70 bars. La résistance au pelage de la liaison de collage entre la feuille mince de cuivre et le substrat, que l'on mesure sur une ma-

25 chine "Instron" de laboratoire, est d'environ 3,5 kg pour une largeur de 25,4 mm, alors que la résistance d'un produit témoin préparé par compression d'une feuille mince de cuivre non traité est d'environ 1,9 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 7.

30 On immerge durant 30 minutes une feuille mince de cuivre, préparée comme dans l'exemple ci-dessus, dans une solution de 1,5 g du produit de condensation du pseudo chlorure d'acide dérivant de l'acide benzotriazole-5-carboxylique et de polyéthylène-imine (poids moléculaire : environ 6000 ; fourni par

35 la Dow Chemical Company sous la désignation "PEI600") à 70°C et on lave ensuite cette feuille, tout d'abord à l'eau, puis à l'acétone et on la sèche. Un stratifié comportant un circuit

imprimé, obtenu à partir de cette matière en opérant comme dans l'exemple précédent, présente une solidité de liaison de collage d'environ 3,9 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 8.

- 5 On dégraisse par du trichloréthylène une feuille de cuivre électrolytique de 15 cm x 15 cm, ayant une face dendritique et typique de la matière que l'on utilise pour la production de stratifiés comportant des circuits imprimés, et l'on immerge cette feuille de cuivre durant 10 minutes dans une solution de 0,5 g de 5-[2,4-bis-(di-β-hydroxyéthylamino)-s-triazin-6-ylamino]-benzotriazole dans 2 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et 95 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave la feuille tout d'abord à l'eau, ensuite à l'acétone et on la sèche à l'air.
- 15 On produit ensuite un stratifié comportant un circuit imprimé en chauffant la feuille de cuivre dont la face dendritique est en contact avec dix couches de tissu de verre, imprégné d'une résine époxyde, à 170°C durant 30 minutes sous une pression de 70 bars. La résistance au pelage de cette liaison de collage entre la feuille de cuivre et le substrat, mesurée sur une machine "Instron" de laboratoire, est d'environ 4,75 kg pour une largeur de 25,4 mm, alors que la résistance d'un stratifié similaire, préparé à partir d'une feuille de cuivre non traité, est d'environ 3,85 kg pour une largeur de 25,4 mm.
- 25 Lorsqu'on remplace le 5-[2,4-bis-(di-β-hydroxyéthylamino)-s-triazin-6-ylamino]-benzotriazole utilisé dans cet exemple par 0,5 g du composé indiqué à la colonne I du tableau II suivant, on obtient un stratifié ayant la résistance au pelage indiquée à la colonne II de ce tableau II :

30

TABLEAU II

I	II
5-(2,4-diaminophénylazo)-benzotriazole	4,54 kg/25,4 mm de largeur
5-(2,4-dichloro-s-triazin-6-ylamino)-benzotriazole	4,3 kg/25,4 mm de largeur
Produit de condensation du chlorure d'acide benzotriazole-5-carboxylique et de polyéthylèneimine dont le poids moléculaire approximatif est égal à 6000	5 kg/25,4 mm de largeur
5-(ε-aminocaproylamino)-benzotriazole	5 kg/25,4 mm de largeur

Exemple 9.

On dégraisse par du trichloréthylène une feuille mince de cuivre dendritique de 15 cm x 15 cm et on immerge durant 10 minutes dans une solution de 1,0 g de 5-[4-bis-(β -hydroxyéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole dans 5 ml d'acétique 2N et 95 ml d'eau à 60°C, puis on lave cette feuille tout d'abord à l'eau et ensuite à l'acétone et on la sèche à l'air. Un stratifié comportant un circuit imprimé, préparé à partir de cette matière en opérant comme dans l'exemple précédent, présente une solidité de liaison de collage d'environ 2,6 kg/25,4 mm de largeur, alors qu'un stratifié similaire préparé à partir de la feuille non traitée présente une solidité de liaison de collage d'environ 1,9 kg pour une largeur de 25,4 mm. Lorsqu'on remplace le 5-[4-bis-(β -hydroxyéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole utilisé dans cet exemple par 0,5 g des composés indiqués à la colonne I du tableau III suivant, on obtient un stratifié ayant la résistance au pelage indiquée à la colonne II de ce tableau III :

TABLEAU III

20	I	II
	5-(2,4-dihydroxyphénylazo)-benzotriazole	2,5 kg/25,4 mm de largeur
	5-(2,4,6-trihydroxyphénylazo)-benzotriazole	3,3 kg/25,4 mm de largeur

25 Exemple 10.

On nettoie par sablage et dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre de 25,4 mm de largeur, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur. On immerge durant 10 minutes une paire de ces bandes dans une solution de 0,5 g du composé présenté à la colonne I du tableau IV suivant dans un mélange de 5 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 95 ml d'eau, puis on lave les bandes à l'acétone et on les sèche à l'air.

On colle deux bandes ensemble à l'aide de "Nylon 12" dans une presse à 210° durant 30 secondes, la zone de recouvrement ayant une surface d'environ 6,45 cm². La résistance au cisaillement en traction des joints est donnée à la colonne II

du tableau IV. Des bandes non traitées présentent une résistance de liaison de collage d'environ 7 kg/cm².

TABLEAU IV

	I	II
5	5-[4-di(γ-chloro- β-hydroxypropyl)-aminophénylazo]-benzotriazole	35 kg/cm ²
	5-(2,4-dichloro-s-triazin-6-yl)-aminobenzotriazole	98 kg/cm ²
10	5-[4-di-(β-γ-époxypropyl)amino-phénylazo]-benzotriazole	38,5 kg/cm ²

Exemple 11.

On nettoie une feuille mince de cuivre de 15 cm x 15 cm x 0,1 mm en la frottant avec du "Scotchbrite" et on la dégraisse par du trichloréthylène. On immerge durant 10 minutes un
15 morceau de cette feuille mince dans une solution de 0,5 g de 5-[4-di-(γ-chloro- β-hydroxypropyl)amino-phénylazo]-benzotriazole dans un mélange de 5 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 95 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave tout d'abord à l'eau, ensuite à l'acétone et on
20 sèche à l'air.

On prépare un stratifié en chauffant durant 2 minutes, sous pression à 180°C, la feuille mince de cuivre au contact d'une pellicule de "Maranyl D100" de 0,05 mm d'épaisseur. On mesure ensuite la résistance du composite au pelage en pelant
25 la pellicule de "Maranyl D100" de la feuille mince de cuivre dans une machine "Instron" de laboratoire. La résistance au pelage que l'on détermine par ce procédé est d'environ 9 kg pour une largeur de 25,4 mm (rupture de cohérence), alors que la résistance au pelage d'un composite similaire produit à par-
30 tir de cuivre non traité est d'environ 4,1 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 12.

On nettoie une feuille de cuivre de 15 cm x 15 cm x 0,1 mm en la frottant avec du "Scotchbrite" et on la dégraisse par du
35 trichloréthylène. On immerge durant 10 minutes deux morceaux de cette feuille dans une solution de 1,5 g de 5-[4-di(γ-chloro- β-hydroxypropyl)amino-phénylazo]-benzotriazole dans un mé-

lange de 15 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 285 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave tout d'abord à l'eau, ensuite à l'acétone et on sèche à l'air.

On prépare un stratifié en plaçant entre les deux bandes
5 de feuille de cuivre une pellicule de "Maranyl D100" de 0,05 mm d'épaisseur et en chauffant le composite sous pression à 180°C durant 2 minutes. On mesure ensuite la résistance au pelage en T de ce stratifié en séparant les deux morceaux de la
10 feuille mince de cuivre dans une machine "Instron" de laboratoire. La résistance au pelage que l'on mesure par ce procédé est d'environ 14 kg pour une largeur de 25,4 mm, alors que la résistance au pelage d'un stratifié similaire, produit à partir de cuivre non traité, est d'environ 10,8 kg pour une largeur de 25,4 mm.

15 Exemple 13.

On répète l'exemple ci-dessus en utilisant une solution de 1,5 g de 5-[4-di(γ -chloro- β -hydroxypropyl)-aminophénylazo]-benzotriazole dans un mélange de 15 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 2985 ml d'eau. La résistance au
20 pelage que l'on obtient par ce processus est d'environ 19 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 14.

On répète l'exemple ci-dessus en utilisant une solution de 1,5 g de 5-[4-di-(γ -chloro- β -hydroxypropyl)amino]-benzo-
25 triazole dans un mélange de 15 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 29 985 ml d'eau. La résistance de la liaison de collage que l'on obtient par ce processus est d'environ 20 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 15.

30 On nettoie par sablage et l'on dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre de 25,4 mm de largeur, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur. On immerge durant 30 minutes une paire de bandes dans une solution de 1 g de 5-[4-di-(β -acryloylaminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole dans
35 un mélange de 23 ml d'une solution N/10 d'hydroxyde de sodium et de 77 ml d'eau, puis on lave les bandes à l'acétone et on les sèche à l'air.

On prépare une composition adhésive en mélangeant 25 parties de méthacrylate de méthyle partiellement polymérisé, vendu sous la marque commerciale "TENSOL 7" (constituant A) avec 1 partie du constituant B à la température ambiante. On applique quelques gouttes de la composition adhésive à chacune des bandes de cuivre et l'on fixe ensemble les paires de bandes, l'adhésif formant une liaison de collage entre une surface d'environ $6,45 \text{ cm}^2$ de chacune des deux bandes de chaque paire. On laisse ensuite l'adhésif durcir à la température ambiante durant 48 heures. La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce processus est d'environ 140 kg/cm^2 , alors que des bandes qui n'ont pas été immergées dans une solution de 5-[4-di-(β -acryloylaminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole présentent une solidité^{de} liaison de collage d'environ $9,1 \text{ kg/cm}^2$.

Lorsqu'on remplace le 5-[4-di-(β -acryloylaminoéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole utilisé dans l'exemple ci-dessus par 1 g du composé présenté à la colonne I du tableau V ci-après, on obtient une liaison de collage ayant la résistance au cisaillement en traction qu'indique la colonne II de ce tableau V :

TABLEAU V

I	II
4-[3,5-di(acryloylamino)-4-méthylphényl-azo-7-aminobenzotriazole	133 kg/cm^2
5-acryloylamino benzotriazole	98 kg/cm^2
5- ϵ -(acryloylamino)-caprotylamino-benzotriazole	70 kg/cm^2
5-[4-(di-acryloyloxyéthyl)amino-2-méthylphénylazo]-benzotriazole	56 kg/cm^2

Exemple 16.

On nettoie par sablage et dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre de 2,54 cm de largeur, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur. On colle ensemble deux bandes par le procédé décrit dans l'exemple 15, en utilisant un mélange de 1 partie du constituant B de "TENSOL 7" et 25 parties d'une solution à 0,5 % de 5-[4-di-(β -acryloylamino-

éthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole dans le constituant A du "TENSOL 7". La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce procédé est d'environ $122,5 \text{ kg/cm}^2$, alors que les bandes qui ont été collées ensemble à l'aide de l'adhésif non modifié présentent une solidité de liaison d'environ $9,1 \text{ kg/cm}^2$.
Exemple 17.

On nettoie des bandes de cuivre, de 2,54 cm de largeur, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur, en les frottant avec du "Scotchbrite" et on les dégraisse par du trichloréthylène. On nettoie de façon similaire des feuilles minces de cuivre, de 10 cm de longueur, 2,54 cm de largeur et 0,1 mm d'épaisseur. On immerge durant 30 minutes une bande et une feuille mince de cuivre dans une solution de 1g de 5-[4-di-(β -acryloyl-aminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole dans un mélange de 23 ml d'une solution N/10 d'hydroxyde de sodium et de 77 ml d'eau, puis on lave à l'acétone et sèche à l'air.

On prépare comme décrit dans l'exemple 15 une composition adhésive et l'on en étale une pellicule mince sur la bande de cuivre et sur la feuille mince de cuivre. On fixe ensemble la feuille mince et la bande et on laisse l'adhésif durcir à la température ambiante durant 48 heures. On détermine ensuite la résistance au pelage du joint en pelant la feuille mince de la bande sur une machine "Instron" de laboratoire. La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce procédé est d'environ $2,05 \text{ kg/25,4 mm}$ de largeur, alors que la résistance au pelage d'un stratifié similaire, produit à partir de cuivre non traité, est inférieure à 0,22 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 18.

On répète l'exemple 17 en utilisant 1 g de 5-acryloyl-aminobenzotriazole à la place du gramme de 5-[4-di(p-acryloyl-aminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole. La résistance au pelage du stratifié est d'environ 1,6 kg pour une largeur de 25,4 mm.

Exemple 19.

On nettoie des bandes de cuivre, de 2,54 cm de largeur, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur, en les frottant avec du "Scotchbrit" et on les dégraisse par du trichlor-

éthylène. On immerge durant 30 minutes une paire de ces bandes dans une solution de 2,0 g de 5-[4-di(β -acryloylaminoéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole dans 2,3 ml d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium et 100 ml d'eau, puis on les lave à l'acétone et les sèche à l'air.

On colle ensuite les bandes de cuivre ensemble avec un carré de 2,54 cm de côté d'un tissu de fibres de verre imprégné d'une résine de polyester non saturé, vendue par la Strand Fibreglass Company sous le nom de "Resin A", et contenant 1 % du catalyseur de la même société, et on laisse le composite durcir à la température ambiante durant 48 heures. La solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce procédé est d'environ 112 kg/cm², alors que les bandes qui n'ont pas été immergées dans une solution de 5-[4-di(β -acryloylaminoéthyl)-aminophénylazo]-benzotriazole présentent une solidité de liaison de collage de 70 kg/cm².

Exemple 20.

On nettoie par sablage et l'on dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre de 2,54 cm x 10 cm x 1,6 mm environ. On immerge durant 10 minutes une paire de bandes dans une solution de 0,5 g de 5-(2,4,6-trihydroxyphénylazo)-benzotriazole dans un mélange de 5 ml d'une solution 2N de carbonate de sodium et de 95 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave tout d'abord à l'eau, ensuite à l'acétone, et on sèche à l'air.

On prépare une composition adhésive en mélangeant 9 parties d'une solution à 40 % d'un produit de condensation de polyesteramide et de diisocyanate, terminé par les groupes hydroxyle, dans de la méthyl-éthyl-cétone et 1 partie d'un produit de condensation, terminé par des groupes isocyanate, de polyalcools et de diisocyanates de tolylène à la température ambiante. On applique quelques gouttes de la composition adhésive sur chacune des bandes de cuivre et l'on fixe ensemble la paire de bandes, l'adhésif formant un collage d'environ 6,45 cm² sur chacune des deux bandes de chaque paire. On conserve ensuite les bandes à la température ambiante durant 7 jours. La solidité de la liaison que l'on obtient par ce procédé est d'environ 17,5 kg/cm², alors que les bandes qui n'ont pas été

immergées dans une solution de 5-(2,4,6-trihydroxyphénylazo)-benzotriazole présentent une solidité de liaison de collage d'environ $9,1 \text{ kg/cm}^2$.

Exemple 21.

- 5 On nettoie des bandes de cuivre de 2,54 cm de côté, 10 cm de longueur et 1,6 mm environ d'épaisseur en les frottant avec du "Scotchbrite" et on les dégraisse par du trichloréthylène. On immerge durant 10 minutes une paire de bandes dans une solution de 1g de 5-acryloylaminobenzimidazole dans 2,5 ml d'une
10 solution 2N d'hydroxyde de sodium et de 200 ml d'eau à la température ambiante, puis on lave tout d'abord à l'eau, ensuite à l'acétone et on sèche à l'air.

- On prépare une composition adhésive en mélangeant 25 parties du constituant A d'une colle acrylique vendue sous la marque commerciale de colle "Tensol" n° 7 avec 1 partie du constituant B, et l'on applique quelques gouttes de la composition adhésive à l'extrémité des bandes de cuivre. On fixe ensemble
15 des paires de bandes de cuivre, l'adhésif formant une liaison de collage entre environ $6,45 \text{ cm}^2$ de chacune des bandes de
20 chaque paire. On laisse les bandes reposer à la température ambiante durant 48 heures, et l'on mesure alors la résistance au cisaillement des joints en traction en écartant les bandes sur une machine "Instron" de laboratoire. Les bandes traitées par du 5-acryloylaminobenzimidazole présentent une solidité de
25 liaison de collage d'environ 28 kg/cm^2 , alors que les bandes non traitées présentent une solidité de liaison de collage d'environ 7 kg/cm^2 .

- Lorsqu'on remplace le 5-acryloylaminobenzimidazole utilisé dans cet exemple par le composé présenté à la colonne I
30 du tableau VI suivant, on obtient des joints ayant la solidité de liaison de collage indiquée à la colonne II du tableau VI suivant :

TABLEAU VI

	I	II
	N,N-di(β -acryloylaminoéthyl)- dithio-carbamate de sodium	63 kg/cm ²
5	5-acryloylamino-2-mercapto- benzothiazole	32,9 kg/cm ²
	4-(β -acryloylaminoéthyl)- imidazole	34,3 kg/cm ²
10	N- ω -acryloylaminohexyl- dithiocarbamate de sodium	37,1 kg/cm ²

Exemple 22.

On dégraisse par du trichloréthylène des bandes de cuivre revêtu d'argent, de 2,54 cm de largeur, 10 cm de longueur et environ 1,6 mm d'épaisseur. On immerge durant 30 minutes une

15 paire de bandes dans une solution de 1g de 5-[4-bis-(β -acryloyl-
aminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole dans un mélange de
1,5 ml d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium et de 100 ml
d'eau à la température ambiante, puis on lave tout d'abord à
l'eau, ensuite à l'acétone et on sèche à l'air. On colle deux

20 bandes ensemble par le procédé décrit dans l'exemple 21. La
solidité de la liaison de collage que l'on obtient par ce pro-
cédé est d'environ 40,6 kg/cm², alors que des bandes qui n'ont
pas été immergées dans une solution de 5-[4-bis-(β -acryloyl-
aminoéthyl)aminophénylazo]-benzotriazole présentent une soli-

25 dité de liaison de collage d'environ 19,6 kg/cm².

Exemple 23.

On nettoie des feuilles minces de cuivre, de 15 cm x 2,4
cm x 0,1 mm en les frottant avec du "Scotchbrite" et on les
dégraisse par du trichloréthylène. On immerge durant 10 minu-

30 tes une paire de feuilles dans une solution de 0,5 g de 5-[4-
bis-(γ -chloro- β -hydroxypropyl)aminophénylazo]-benzotriazole
dans un mélange de 2,5 ml d'une solution 2N de carbonate de
sodium et de 97,5 ml d'eau à la température ambiante, puis on
les lave tout d'abord à l'eau et ensuite à l'acétone et on les

35 sèche à l'air. On colle ensuite deux feuilles ensemble en
chauffant un composite, formé des deux feuilles entre lesquel-
les il y a une pellicule de "Maranyl D100", sous pression à
180°C durant 2 minutes. La résistance au pelage de la liaison

de collage, que l'on mesure sur une machine "Instron" de laboratoire, est d'environ 15,5 kg/25,4 mm de largeur, alors que des feuilles qui n'ont pas été immergées dans une solution de 5-[4-bis-(γ -chloro- β -hydroxypropyl)aminophénylazo]benzotriazole présentent une solidité de liaison de pelage d'environ 4,5 kg/25,4 mm de largeur.

Lorsqu'on traite de façon similaire des feuilles minces par des solutions de 5-[4-bis-(γ -chloro- β -hydroxypropyl)-aminophénylazo]-benzotriazole ayant la concentration indiquée à la colonne I du tableau VII suivant et qu'on les colle ensemble de façon similaire, on obtient des stratifiés ayant des résistances au pelage indiquées à la colonne II du tableau VII suivant :

TABLEAU VII

I	II
0,05 % poids/volume	19 kg/25,4 mm de largeur
0,005 % poids/volume	19,5 kg/25,4 mm de largeur
0,0005 % poids/volume	20 kg/25,4 mm de largeur
0,00005 % poids/volume	3,2 kg/25,4 mm de largeur

Il va de soi que la présente invention a été décrite ci-dessus simplement à titre illustratif, mais nullement limitatif, et que l'on pourra y apporter toutes modifications sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour coller du cuivre, de l'argent ou du cadmium, ou des alliages à base d'un ou plusieurs de ces métaux, sur des composés ou des compositions organiques, caractérisé en ce qu'on traite la surface du cuivre, de l'argent ou du cadmium ou d'un de leurs alliages par un composé générateur de complexes et qui contient un groupe réactif, capable de réagir avec le composé ou la composition organique ou ayant de l'affinité avec ce composé ou cette composition, d'une part, et un groupe de ligand qui, avec perte d'un proton, peut former avec le cuivre, l'argent ou le cadmium un complexe polymère neutre; et l'on met, successivement ou simultanément, la surface traitée du métal ou de l'alliage en contact avec le composé ou avec la composition organique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique est un polymère.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on prépare le polymère au contact du métal.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite le cuivre, l'argent ou le cadmium ou leur alliage par le composé générateur d'un complexe, dissous dans un milieu aqueux.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on traite le cuivre, l'argent ou le cadmium ou leur alliage par le composé générateur d'un complexe en solution dans les constituants de formation d'un ou plusieurs polymères.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe de ligand est un groupe benzotriazole.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe réactif, capable de réagir avec le composé organique, est un atome d'halogène fixé sur un groupe alkyle ou sur un groupe alkyle substitué ou sur un groupe hétérocyclique.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe réactif, capable de réagir avec le composé organique, est un groupe insaturé polymérisable, fixé sur le ligand par l'intermédiaire d'un groupe alkylène ou phénylène.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe réactif, capable de réagir avec le composé orga-

nique, est un groupe amino primaire ou secondaire, fixé sur le ligand par l'intermédiaire d'un groupe alkylène ou phénylène.

10. Cuivre, argent ou cadmium, ou alliage à base d'un ou plusieurs de ces métaux, dont une surface a été traitée par un composé générateur de complexes et qui contient un groupe réactif, capable de réagir avec un composé ou une composition organique ou ayant de l'affinité pour un tel composé organique, d'une part, et un groupe de ligand qui, avec la perte d'un proton, peut former avec le cuivre, l'argent ou le cadmium un complexe polymère neutre, d'autre part.

11. Article composite comprenant du cuivre, de l'argent ou du cadmium ou un alliage à base d'un ou plusieurs de ces métaux, collé à un composé ou une composition organique par le procédé selon la revendication 1.

12. Benzotriazole, caractérisé en ce qu'il contient un groupe alkyle, alkyle substitué ou hétérocyclique substitué par un ou plusieurs atomes de chlore et relié au noyau benzotriazole par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre.

13. Benzotriazole, caractérisé en ce qu'il contient un groupe amino primaire ou secondaire relié au noyau benzotriazole par l'intermédiaire d'un groupe alkylène ou phénylène ou par l'intermédiaire d'un groupe amino, carboxamido, aminocarbonyle ou azoïque.

14. Benzotriazole, caractérisé en ce qu'il contient un groupe acryloyle ou méthacryloyle fixé au noyau benzotriazole par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote.

